

BEITRÄGE

zu

den Beziehungen zwischen Fluidität und
galvanischem Leistungsvermögen.

Inaugural-Dissertation

welche

mit Genehmigung der philosophischen Facultät der Kgl. Universität Breslau

zur Erlangung der Doctorwürde

am 5. Juni 1882, Nachmittags 1 Uhr

in der kleinen Aula der Universität

öffentlich vertheidigen wird

C A R L S T E P H A N.

Opponenten:

Herr P. A. Müller, cand. phil.

Herr Gudenatz, cand. phil.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Dr. E. Dorn

ord. Professor an der Grossherzogl. technischen Hochschule zu Darmstadt

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.



Den Ausgangspunkt vorliegender Arbeit bildet die bekannte Annahme*), dass der electriche Widerstand einer Lösung sich zusammensetzt aus den Bewegungswiderständen, welche die Bestandtheile des Electrolytes an den Theilchen des Lösungsmittels, an einander und vielleicht noch an unzersetzten Molekülen des Electrolytes finden, während das lösende Medium nur als Mittel dient, in welchem die Wanderung der Ionen stattfindet. Bei verdünnten Lösungen vereinfacht sich, wie Kohlrausch*) bemerkt, dieser Vorgang der Leitung: je mehr nämlich die Anzahl der Theilchen des Lösungsmittels diejenige des Electrolytes überwiegt, desto mehr wird wesentlich nur die molekulare Reibung der Ionen an den Theilchen des Lösungsmittels, nicht aber ihre Reibung an einander in Betracht kommen, also dass der electriche Widerstand sehr verdünnter Lösungen nur eben bestünde aus der Reibung der Ionen und der durch ihre Bewegung mitbewegten Theilchen des Lösungsmittels.

Die Ähnlichkeit, welche nach dieser Vorstellung zwischen „electrolytischer“ und „innerer Reibung“ besteht, hat verschiedentlich Anlass gegeben nach Analogien zwischen diesen beiden Arten der Reibung, oder zwischen ihren Reciproken, dem electriche Leitungsvermögen und der Fluidität zu suchen.

Die Ergebnisse dieser Forschungen, welche sich nur auf wässrige Lösungen beziehen, auch für andere Lösungsmittel zu bestätigen und neue Beziehungen zwischen electricchem Leitungsvermögen und Fluidität zu finden, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

An dieser Stelle habe ich dem Herrn Professor Dr. Dorn und dem Herrn Professor Dr. Meyer meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die gütige Unterstützung, die sie mir zu Theil werden liessen, und für das Wohlwollen, mit dem sie mir unter missgünstigsten Verhältnissen stets entgegengekommen sind. Ingleichen danke ich Herrn Dr. Kuschel und Herrn Dr. Schumann, welche mir bei dem chemischen Theile der Untersuchung mit ihrem Rathe zur Seite standen.

*) Kohlrausch. — Wiedem. Ann. VI. p. 167.

Schon im Jahre 1856 fand Wiedemann*) durch Beobachtungen, welche zur Prüfung der Eingangs erwähnten Ansicht über die Electrolyse von Lösungen unternommen waren, dass sich für verdünnte Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd etc. . . . das galvanische Leistungsvermögen darstelle als ein mit einer Constanten multiplicirter Quotient, dessen Zähler der Procentgehalt der Lösungen an Salz, dessen Nenner die Reibungsconstante der Lösung ist. Es waren aber diese Versuche wenig geeignet, einen wesentlichen Einfluss der Fluidität auf das Leistungsvermögen darzuthun, weil bei ihnen zugleich mit der Fluidität der Procentgehalt und darum vielleicht andere, nicht bekannte Eigenschaften der Lösungen geändert wurden, deren Einwirkung auf das Leistungsvermögen nicht übersehen werden darf. Vielmehr musste man, um wesentliche Beziehungen zwischen Fluidität und electrischer Leistungsfähigkeit festzustellen, möglichst nur die Fluidität der Lösung verändern, alles Andere sich gleich lassen. Dies konnte voraussichtlich am besten durch Veränderung der Temperatur der Flüssigkeiten geschehen; und von diesem Gesichtspunkte aus stellte Grotrian**) umfassende Beobachtungen an, wobei er zu dem Ergebnisse gelangte, dass die Aenderung der Fluidität der Lösungen durch die Temperatur die grösste Aehnlichkeit mit der Aenderung des galvanischen Leistungsvermögens durch die Temperatur besitze. Grotrian untersucht meist concentrirtere Lösungen; und wie in diesem Falle der Vorgang der Leitung ein ziemlich verwickelter ist, so sind auch die Beziehungen, die er zwischen Fluidität und Leistungsvermögen gefunden hat, theils unbestimmter, theils nicht einfacher Natur.

Erst Kohlrausch hat darauf hingewiesen, wie man die Vorgänge bei der Electrolyse am vortheilhaftesten an verdünnten Lösungen studiren könne. Er sagt a. a. O. S. 151:

„Wie wir schon öfter bemerkt haben, liegt ein besonderes Interesse, sobald man nach Beziehungen zwischen den Leistungsvermögen verschiedener Körper sucht, in ihren verdünnten Lösungen; denn nur in solchen ist das Mittel, in welchem die Bestandtheile wandern, angenähert dasselbe. Während in verdünnten Lösungen die Bestandtheile, sie mögen selbst aus beliebigen Electrolyten stammen, wesentlich nur den Wassertheilchen begegnen, so finden dieselben in concentrirterer Lösung ein veränderliches Gemisch von Molekülen des Wassers, des Electrolytes und der entgegenkommenden Bestandtheile. Gewiss wird man auch im letzteren Falle Gesetze und Zusammenhänge zwischen den einzelnen Körpern finden können, allein ohne Zweifel weniger einfach als im verdünnten Zustande.“

*) Wiedemann: Pogg. Ann. 99. Bd. S. 229.

**) Grotrian: Pogg. Ann. 157. Bd. — Wied. Ann. VIII.

Unbedenklich erweitere ich diese Worte dahin, dass bei verdünnten Lösungen auch etwa vorhandene Beziehungen zwischen Fluidität und electricischem Leitungsvermögen sich klarer und deutlicher zu erkennen geben werden als dies bei den Versuchen Grotrian's der Fall war. Es fänden somit meine Versuche vielleicht eine Stelle in der Reihe derjenigen, die zur Bestätigung der Ansicht über den Vorgang bei der Electrolyse unternommen worden sind. Als theoretische Betrachtungen der Beziehungen zwischen Fluidität und Leitungsvermögen erwähne ich den Versuch von Kohlrausch*), darzuthun, dass electrolytische und innere Reibung überhaupt mit einander vergleichbar sei, wenn auch die für beide Grössen gefundenen numerischen Werthe, eine andere Meinung aufkommen lassen könnten. Schliesslich gedenke ich der Untersuchungen Zöllner's**), welche zu den Resultaten führen, die Wiedemann und Grotrian gefunden hatten.

Je bedeutender der Widerstand ist, den die lösende Flüssigkeit den wandernden Bestandtheilen entgegensetzt, um so mehr wird eine Modification seines Einflusses auf das electriche Leitungsvermögen seitens anderer dasselbe bedingenden Umstände ausgeschlossen werden dürfen und um so eher kann man hoffen, die Beziehungen zu erkennen, die zwischen electrolytischer und innerer Reibung bestehen. Dieser Grund bestimmte z. Th. die Wahl des angewandten Lösungsmittels: Gemische aus Alkohol mit Wasser, welche nach Poiseuille***) eine mehr als dreimal so grosse innere Reibung besitzen als das Wasser. Es wurden in diesen Mischungen gelöst

NaCl., KCl.; LiCl., NaJ.; KJ.

derart, dass die Concentration 5% nicht überstieg. Die Beobachtungen geschahen im physikalischen Institute der Universität Breslau; Wägungen wurden auf einer grossen Staudinger'schen Waage†); spec.-Gewichts-Bestimmungen auf einer Mohr'schen Waage†) ausgeführt. Zur Berechnung des Gehaltes der Flüssigkeiten an absolutem Alkohol benutzte ich die Tabellen von Mendeleeff.††)

*) a. a. O.

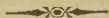
**) Zöllner: Ber. d. Ges. d. Wiss. z. Leipz. 28. Bd. S. 154.

***) Poiseuille: Mém. des sav. étrang. tome IX.

†) Kuschel: diss. inaug. Breslau 1881.

††) Mussprat — Chemie.

Beobachtungen.



Meine Beobachtungen waren zwiefacher Art; die einen bezweckten die Gewinnung der Reibungsconstanten der Lösungsmittel, die andern die Bestimmung der Leitungsfähigkeiten der Lösungen bei verschiedenen Temperaturen. Ich beschreibe zunächst die Ersteren.

Es waren **Strömungsversuche**

angestellt mit einem Apparate, wie ihn ähnlich Herr Professor Dorn sich früher zu eignen Untersuchungen construiert hatte. Die beigefügte Figur (*Fig. I.*) mag ihn veranschaulichen. Aus einer sehr grossen Flasche (*f*) führen luftdicht 3 Röhren, die durch Schläuche von ungeschwefeltem Kautschuk bez. mit dem Recipienten einer Luftpumpe, einem Manometer (*m*) und einer Vorlage (*v*) verbunden sind. An letzterer ist durch einen Gummischlauch eine kleine Pipette (*p*) befestigt, an der durch 2 Marken ein bestimmtes Volumen abgetheilt ist; an der Pipette sitzt die Capillare (*c*) und beide tauchen in einen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllten Cylinder, der umgeben wird von dem als Heizbad dienenden, wassergefüllten Becherglase. Wesentlich sind an dem Apparate noch Thermometer zur Bestimmung der Temperatur der strömenden Flüssigkeit. (Der Beob. hatte 2 in ihren Angaben möglichst verglichene Thermometer, von denen leider das ungenauere, in Grade getheilte innerhalb der strömenden Flüssigkeit Platz fand, während das bessere Instrument — es war in $\frac{1}{10}$ Grade getheilt — ob seiner bedeutenden Länge im Wasserbade untergebracht werden musste.) Von Wichtigkeit sind endlich die beiden Hähne *h* und *h'*; der eine (*h*) verschliesst die zur Luftpumpe führende Röhre, der andere (*h'*) trennt den Raum der Pipette von dem der Vorlage und der grossen Flasche. Sollte beobachtet werden, so wurde nach Verdünnung der Luft in der Flasche (*f*) *h* geschlossen, *h'* geöffnet und der Zeitraum gemessen, innerhalb dessen sich das zwischen den Marken der Pipette liegende Volumen mit Flüssigkeit erfüllte. Aus dieser Zeit, aus dem durch das Manometer angezeigten Drucke und den Dimensionen der Pipette und Capillare konnte alsdann nach dem Poiseuille'schen Gesetze die Constante der inneren Reibung für die Temperatur bestimmt werden, welche das Thermometer anzeigte.

Zur Zeitmessung diente eine Secunden schlagende Pendeluhr, die in der Nähe des Apparates stand. Bei der Bestimmung des Druckes, welcher die Flüssigkeit durch die Capillare trieb, wurde als Temperatur des Quecksilbers im Manometer die Temperatur der Umgebung angenommen. Eine Regulirung desselben, wie sie z. B. Rosencranz*) anwandte, konnte hier nicht angebracht werden. Darum verminderte sich während eines jeden Versuchs die Differenz der Quecksilberhöhen in den Schenkeln des Manometers, und zwar, je nach der Natur der strömenden Flüssigkeit, in höherem oder geringerem Grade. Bei reinem Wasser betrug die Veränderung des Manometerdruckes bis zu 1^{mm} Quecksilber; enthielt aber die strömende Flüssigkeit Alkohol und lief in höherer Temperatur in die Pipettenkugel, so wuchs die Verminderung auf das Doppelte und Dreifache. Zur Rechnung wurde stets das arithmetische Mittel aus den am Anfange und am Ende jedes Versuches abgelesenen Quecksilberständen benutzt. In Folge dieser Verhältnisse war es von Vortheil, einen möglichst hohen Druck anzuwenden; dies habe ich gethan, soweit es erlaubt schien ohne Gefahr für die grosse Flasche. An den durch das Manometer angezeigten Druck musste noch eine Correction angefügt werden wegen der Niveaudifferenzen der Flüssigkeiten im Cylinder und der Pipette. Die Fig. II. wird die dabei in Betracht kommenden Verhältnisse überblicken lassen; sie stellt den oberen Theil des Cylinders (*g*) vor; in ihm die Pipette und Capillare in derjenigen Stellung, welche mir am vortheilhaftesten erschien. Das untere Ende der Capillare befindet sich in ziemlicher Entfernung von dem Boden des Cylinders; denn da die Flüssigkeiten wegen ihres Gehaltes an Alkohol nicht filtrirt werden durften, musste angenommen werden, dass sich am Boden des Cylinders mechanische Bestandtheile absetzten; — zu dem Ende habe ich auch vor jedem Versuche die Flüssigkeit sich selbst überlassen. — Damit glaubte ich, am besten das Aufsaugen von Unreinigkeiten in die Capillare verhindern zu können.

(*d*) ist ein Deckel, der die Verdunstung des Alkohols verhindern sollte, (*w*) das Wasserbad, welches die Capillare in ganzer Ausdehnung, von der Kugel der Pipette aber nur einen Theil umgab, weil das sehr hohe Becherglas im Verhältniss zur Länge der Capillare und Pipette um ein Geringes zu niedrig war.

Am Anfange eines jeden Versuchs stand nun die Flüssigkeit im Cylinder in einer horizontalen mit der oberen Marke der Pipette; zu Ende beim Punkte *b*. Die Entfernung *mb* wurde mehrere Male auf 18^{mm} bestimmt. Zwischen den Marken *m* und *m'* lag eine Strecke von 70^{mm} . Behalf ich mich also mit einem Mittelwerthe, so hatte ich von dem Manometerdrucke, der die Flüssigkeit in die Capillare trieb, den Druck einer Flüssigkeits-

*) O. E. Meyer. — Wied. Ann. II.

säule abziehen, die vom unteren Ende der Capillare bis in die Mitte von $\overline{mm'}$ reichte. — Die Marken waren gleichweit von dem Umfange der Pipettenkugel entfernt — und hinzuzählen war der Druck einer Flüssigkeitssäule von demselben Anfange aus bis in die Mitte von $\overline{mb}$; d. h. der Manometerdruck war um 26^{mm} Flüssigkeitsdruck zu vermehren.

Dies war die einzige Correction, welche an die beobachteten Zahlen angebracht wurde. Die Veränderungen der Dimensionen der Capillare und Pipette durch die Temperatur, sowie der Umstand, dass die Pipettenkugel nicht vollständig von dem Wasserbade umgeben, und darum die eingeströmte Flüssigkeit nicht mehr genau die Temperatur des Versuchs besass, bei welcher das in der theoretischen Formel auftretende Volumen gemessen werden sollte, konnten nur eine minimale Fehlerquelle abgeben.

Fehler konnten endlich durch die Schwierigkeit entstehen, die Temperatur des Wasserbades während der langedauernden Versuche allein durch untergesetzte Flammen constant zu erhalten. Von 5 zu 5 Minuten wurde die Temperatur vermerkt, und als Versuchstemperatur das Mittel genommen. Bei den meisten der späteren Versuche gelang es, durch Probiren der Flamme eine solche Stellung zu geben, dass eine Schwankung des Thermometers nicht eintrat.

Was nun die Brauchbarkeit des eben beschriebenen Apparates und die Genauigkeit der mit demselben erhaltenen Werthe der Reibungsconstanten anbetrifft, so erlaube ich mir, auf den nächsten Abschnitt zu verweisen. Hier bedarf es nur noch der Angabe der Dimensionen des Apparates und der Art und Weise der Berechnung der Reibungsconstanten aus den Beobachtungen.

Die Länge der Capillare betrug $l = 23,13^{\text{cm}}$. Ihr Radius war durch Wägung des von ihr gefassten Quecksilbers bestimmt worden $r = 0,014545^{\text{cm}}$. Das Volumen der Pipette — ebenfalls durch Wägung ermittelt — war $v = 24,5418^{\text{cm}}$, während das Volumen der grossen Flasche zu schätzen ist auf 22000^{cm} . Das Thermometer war in $\frac{1}{10}$ Grade getheilt und hatte einen Fehler von $-0,23^{\circ}$.

Die Constante der inneren Reibung hat Herr Professor O. E. Meyer*) in den Mittheilungen der Versuche von Rosencranz definirt. Wenn ich also den für Breslau geltenden Werth der Schwere ($g = 9,811^{\text{m}}$) und den von Kohlrausch**) angegebenen Ausdehnungs-Coefficienten des Quecksilbers benutzte, so war die gesuchte innere Reibung der Flüssigkeiten zu berechnen nach der Formel

$$\eta = \frac{13,596 \cdot 98,11 \cdot \pi \cdot (0,014545)^4 \cdot p \cdot z}{8 \cdot 23,13 \cdot 24,5418 (1 + 0,0001815 \cdot t)}$$

*) O. E. Meyer. Wied Ann. II.

**) Kohlrausch: pract. Phys. Tab. 9.

worin p den (corrigirten) Druck in Millimetern Quecksilber, z die Ausflusszeit in Sekunden, t die Temperatur des Quecksilbers im Manometer bedeutet. Der so erhaltene Zahlenwerth stellt die Constante der inneren Reibung dar bezogen auf □Centimeter, oder angenähert als Druck in Millimetern auf die Fläche eines □Centimeters.*)

Um über die Brauchbarkeit des im Vorigen beschriebenen und von mir aufgebauten Apparates ein Urtheil zu gewinnen, verfuhr ich folgendermaassen: Erstens verdünnte ich die Luft in der grossen Flasche, schloss die beiden Hähne h und h' und überliess dann Alles während einiger Zeit sich selbst. Es zeigte die Beobachtung des Manometers, dass alle hergestellten Verbindungen luftdicht waren. Zu zweit stellte ich Strömungsversuche mit destillirtem Wasser an bei verschiedenen Temperaturen und verglich die von mir beobachteten Werthe der Reibungsconstanten mit denjenigen, welche die von vom Herrn Professor O. E. Meyer aus Poiseuilles Beobachtungen hergeleitete Formel liefert. In der nächsten Tabelle sind letztere den von mir gefundenen Zahlen gegenübergestellt.

Tab. I.
Quecksilber i. Man. 13°.

Temper. °	Druck mm	Ausflussz. "	η beob.	η n. Pois.	Δ
13,62	147,4	1949	0,011836	0,011860	+ 24
13,92	156,0	1828	11748	11766	+ 18
14,50	140,8	2001	11607	11587	— 20
20,13	149,3	1665	10241	10050	— 191
25,67	159,4	1350	0,008865	08824	— 41
27,02	201,7	1046	8692	8560	— 132
30,00	152,4	1284	7878	8018	+ 140

Es zeigt sich also eine Abweichung bis zu 2% von den Werthen, die Poiseuille fand; während Herr Professor Dorn von denselben um höchstens 1% abgekommen war mit einem ähnlichen Apparate. Obiges sind die allerersten Beobachtungen, bei denen mir Uebung in der Erhaltung der Temperatur fehlte. Dies glaub ich, hat die bedeutenden Abweichungen in den hohen Temperaturen verursacht.

Das Folgende bringt zunächst die Beobachtungen Poiseuilles über die innere Reibung von Alkoholgemischen, von welchen in Folgendem öfters Gebrauch gemacht werden wird.

*) O. E. Meyer. Wied. Ann. II.

Tab. II.

Poiseuilles Beobachtungen

über den Ausfluss von Alkoholgemischen aus Capillaren.

Es flossen stets aus 13^{cm} unter einem Drucke von 140^{mm} Quecksilber von der Temperatur 10°. Die Länge der Capillare betrug 21,5^{cm}; ihr Radius war = 0,018^{cm}.

Gew.-Th. Wasser zugesetzt zu 73,512 Gewichtstheilen Alkohol	Dichtigk. 10°	Ausflussz. "	Gew.-Th. Wasser zugesetzt zu 73,512 Gewichtstheilen Alkohol	Dichtigk. 10°	Ausflussz. "
0	0,8001	682	226,487	0,9606	1444
26,487	8557	1158	276,—	9672	1326
36,—	8793	1336	386,—	9734	1227
76,—	9243	1731	676,—	9798	841
86,—	9311	1732	1026,—	9820	760
106,—	9349	1726	1276,—	9893	694
126,—	9400	1723			

Die nächste Tabelle enthält die von mir beobachteten Reibungsconstanten einer Mischung von 49 Gewichtstheilen Alkohol und 51 Gewichtsth. Wasser. Ueber die unter „berechnet“ stehenden Zahlen soll bald gesprochen werden.

Tab. III.

Proz.-G. a. Alkohol 49,00.

Quecks. i. Man. 13°.

Temper. 0	Druck mm	Ausflussz. "	η beob.	η berechn.	Δ
10,00	182,3	5502	0,04133	0,04128	+ 5
12,42	179,0	5090	3754	3789	— 35
13,42	136,4	6501	3653	3639	+ 14
14,99	169,1	4935	3438	3464	— 26
18,30	189,3	3974	3099	3113	— 14
20,20	180,5	3961	2926	2929	— 3
21,39	209,0	3281	2825	2822	+ 3
25,00	189,6	3266	2551	2532	+ 19
25,01	198,9	3065	2524	2530	— 6
30,77	192,6	2696	2139	2145	— 6
31,20	204,2	2498	2102	2121	— 19

Soweit es möglich war, kam es darauf an, aus den vorstehenden Beobachtungen das Gesetz der Abhängigkeit der Reibungsconstante von der Temperatur zu ermitteln. Dabei habe ich mich angeschlossen an das Verfahren, dessen sich Herr Professor Meyer bei der Bearbeitung der Poiseuille'schen Zahlen für Wasser bedient hat. War die für Wasser sich bewährende Form des Gesetzes auch auf alkoholische Flüssigkeiten anwendbar, dann mussten sich die reciproken Werthe der Reibungsconstanten darstellen lassen durch die Formel

$$\frac{1}{\eta} = a + b \cdot t + c \cdot t^2.$$

in welcher a , b , c Constanten, t die Temperatur der Flüssigkeit bedeutet. Die Constanten bestimmte ich aus folgenden, durch lineare Interpolation aus den beobachteten erhaltenen Zahlen:

η bei 10°	$= 0,04133$
„ 15°	$= 3464$
„ 20°	$= 2946$
„ 25°	$= 2537$
„ 30°	$= 2194$

und fand so die Formel:

$$\eta = \frac{0,06053}{1 + 0,04053 \cdot t + 0,0006053 \cdot t^2}$$

Mittelst derselben sind die Zahlen der vorletzten Reihe obiger Tabelle berechnet worden.

Weil kleine Abweichungen in dem Gehalte an Alkohol der untersuchten Lösungen nicht vermieden worden sind, habe ich noch folgende Strömungsbeobachtungen ausgeführt.

Tab. IV.

Quecksilber i. Man. 13° .

Proz.-Geh. a. Alkohol 48,55.

Temper. °	Druck mm	Ausflusssz. "	η beob.	η berechn.	Δ
12,56	196,6	4641	0,03759	0,03771	— 12
13,42	158,3	5526	3604	3639	— 35
23,61	214,2	3009	2656	2638	+ 18
26,47	210,7	2759	2395	2424	— 28
30,02	213,9	2484	2189	2191	— 2

Die Zahlen der vorletzten Colonne sind mittelst der aus den vorhergehenden Beobachtungen gefolgerten Formel berechnet worden; sie bestätigen, was aus den Angaben Poiseuilles ersichtlich ist, dass die Constante der inneren Reibung durch Zusatz von Wasser zu Mischungen des angegebenen Verhältnisses nicht geändert wird.

Zur Vergleichung stehen mir nur die Angaben Poiseuilles zu Gebote, und auch sie nur liefern ein spärliches Material, nämlich die Reibungsconstante für die Temperatur 10° . Dafür fanden

$$\begin{aligned} \text{Poiseuille } \eta \text{ } 10^\circ &= 0,04175 \\ \text{St. } \eta &= 4133. \end{aligned}$$

Je nach dem Zwecke, dem die Werthe der Reibungsconstanten dienen sollten, wurden noch andere Mischungen von Alkohol und Wasser in mehr oder weniger eingehender Weise untersucht. Ich verzeichne die erhaltenen Resultate.

Tab. V.

Quecksilber i. Man. 13°.

Proz.-Geh. a. Alkohol 70,00.

Temper. °	Druck mm	Ausflussz. "	η beob.	η berechn.	Δ
10,19	210,4	3764	0,03263	0,03253	+ 10
11,80	204,6	3657	3083	3083	+ 0
14,98	201,7	3331	2768	2782	- 14
16,10	204,1	3187	2680	2687	- 7
19,89	203,2	2892	2421	2395	+ 26
20,13	198,7	2902	2376	2389	- 13
21,52	202,9	2722	2277	2283	- 7
24,78	198,2	2579	2104	2082	+ 22
25,01	200,1	2509	2068	2079	- 11
28,49	202,4	2264	1888	1884	+ 4
29,20	187,4	2318	1849	1848	+ 1

Die unter „berechnet“ aufgeführten Werthe sind aus einer Formel gefunden, die auf schon angegebene Weise aus nachstehenden Werthen von η abgeleitet ist:

$$\begin{array}{rcl}
 10^0 & = & 0,03279 \\
 15^0 & & 2789 \\
 20^0 & \eta & 2368 \\
 25^0 & & 2069 \\
 30^0 & & 1809.
 \end{array}$$

Die Formel aber lautet: $\eta = \frac{0,04726}{1 + 0,03970 t + 0,0004662 . t^2}.$

Eine wasserreichere Mischung enthielt 35,11% Alkohol, also ziemlich genau die Hälfte der eben untersuchten. Aus folgenden 3 Beobachtungen:

Tab. VI.

Quecksilber i. Man. 12,5°.

Proz.-Geh. a. Alkohol 35,11.

Temper. °	Druck mm	Ausflussz. "	η beob.
10,21	178,1	5273	0,03869
22,59	168,5	3678	2553
29,94	178,6	2796	2057

ergibt sich die Formel: $\eta = \frac{0,05703}{1 + 0,04220 t + 0,0006111 . t^2}.$

Endlich werde ich von folgenden Werthen der Reibungsconstante Gebrauch machen:

Tab. VII.

Proz.-Gehalt a. Alk.	Temper. °	η
13,73	10,0	0,02635 (v. Poiseuille)
60,3	{ 20,51	0,02771
—	{ 29,90	2001
78,3	12,08	2794

Zu den gesammten Strömungsbeobachtungen erlaube ich mir einige Bemerkungen. Aus den für die Constante der inneren Reibung berechneten Formeln geht hervor, dass mit Zunahme der Fluidität von dem Minimum derselben aus ihre Temperaturcoefficienten abnehmen, sobald man sich nach der Seite des absoluten Alkohols hin wendet; dass sie aber zunehmen, je wasserreicher die Mischung wird. Dies wird in der Folge durch andere Beobachtungen bestätigt werden. Zugleich wird sich dann aber zeigen, dass, wie sich von selbst auch versteht, das Wachsthum der Temperaturcoefficienten der Fluidität mit wachsendem Wassergehalte eine Grenze erreicht, von der aus eine Abnahme stattfindet. Demnach würden die Temperaturcoefficienten der Fluidität von Alkohol-Wasser-Mischungen ähnlich verlaufen, wie die Fluidität selbst, jene erreichen einmal ein Maximum, diese ein Minimum.

Eine recht merkwürdige Beziehung besteht zwischen den Werthen der Reibungsconstanten der beiden zuletzt untersuchten Mischungen, deren eine 70,00 %, deren andere 35,11 % Alkohol enthält. Bildet man η für beide Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen, so gelangt man zu folgenden Zahlen:

70 %	Alkohol	35,11 %
η	Temper. °	η
0,03279	10	0,03899
2789	15	3268
2368	20	2769
2069	25	2373
1809	30	2057.

Beide Zahlenreihen sind fast völlig gleich, nur um 5° Temperaturdifferenz gegen einander verschoben.

Beobachtungen des Leitungsvermögens.

Ich gehe über zu der Beschreibung derjenigen Beobachtungen, durch welche die mit den eben besprochenen Flüssigkeiten hergestellten Lösungen von Chloriden und Jodiden auf ihr electrisches Leitungsvermögen geprüft wurden. Die Methode der Versuchsanordnung wich in geringen Dingen nur ab von derjenigen, welche Kohlrausch am Eingange seines Aufsatzes „über das Leitungsvermögen wässriger Lösungen*)“ mittheilt. Auch hier wurden die Ströme eines mit einem massiven Eisenkerne statt des Drahtbündels versehenen Inductions-Apparates durch die Lösungen hindurchgeschickt; die Widerstandsgefäße waren nach den Angaben von Kohlrausch (von E. Hartmann in Würzburg)

*) Wied. Ann. VI.

gearbeitet. Auch geschah die Messung der Widerstände nach der Brücken-Methode mittelst eines (vom Herrn Professor Dorn calibrirten) Siemens'schen-Universal-Widerstands-Kastens; nur trat an die Stelle des Dynamometers das Telephon. Dieses hatte Herr Professor Dorn von Siemens & Halske in Berlin bezogen. Ingleichen hatte er, nach dem Vorgange von Quinke, speciell zu diesen Versuchen ein Rheochord construirt, in der doppelten Absicht, es sollten Bruchtheile von S. E. gemessen werden können, sodann aber sollte es dem Beobachter möglich sein, ohne seine Aufmerksamkeit von dem Geräusche des Telephons ablenken zu müssen, schnell und leicht beliebige Widerstände ein- und ausschalten zu können. Beiden Zwecken genügte das Rheochord in ausgezeichneter Weise. Die Fig. III stellt es dar: Auf der mit einer Theilung versehenen hölzernen Unterlage (*u*) ist ein Glasrohr (*r*) befestigt in dessen Innern 2 feine Platinadrähte getrennt von einander ausgespannt sind. Ihre Enden münden in 2 Klemmschrauben (*s* u. *s'*). *c* ist eine Trockenröhre, durch einen Gummischlauch mit dem Glasrohr verbunden. Von derselben aus führt ein Gummischlauch zu dem Munde des Beobachters. Bringt man nun in die Röhre (*r*) einen kleinen Quecksilberfaden von wenigen Centimetern Länge, so vermag der Beobachter denselben durch Saugen leicht hin und her zu bewegen, und da durch das Quecksilber die getrennten Platinadrähte verbunden werden, den Uebertritt des Stromes von dem einen zum andern an beliebigen Stellen zu bewerkstelligen, d. h. beliebige Widerstände ein- und auszuschalten. Die Verbindung aller genannten Apparate unter einander wird durch Fig. IV veranschaulicht. *U* ist der Universal-Widerstandskasten mit seinen 3 Zweigen *A*, *B*, *C*. Zu dem Zweige *A* gehört noch das Rheochord *R*. *G* ist das Widerstandsgefäß mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, *S* die Stromquelle, *T* das Telephon. Dies die schematische Anordnung. In Wirklichkeit war vor Allem Sorge getragen, dass der Ton des Telephons nicht beeinflusst wurde durch das Geräusch des Inductionsapparates. Ferner ist zu bemerken, dass die Widerstandsgefäße sich in einem Wasserbade befanden, welches durch untergesetzte Flammen auf verschiedene Wärmegrade gebracht werden konnte.

Ehe an die definitiven Beobachtungen der Widerstände gegangen werden konnte, war sowohl das Rheochord bez. seines Widerstandes auszumessen, als auch der Widerstand zu bestimmen, welchen die mit Quecksilber gefüllten Gefäße bei der Temperatur 0° haben. — Kohlrausch bezeichnet diesen Widerstand mit w_0 und nennt ihn „Widerstandscapacität“. — Die erstere Bestimmung geschah auf bekannte Weise und wurde von 20 zu 20^{cm} der 1^m langen Scala des Rheochords ausgeführt, weil die Widerstände ziemlich proportional der Länge des Drahtes wuchsen. Ich führe dieselben an für die Temperatur 20°, bei welcher sie gemessen wurden.

Scalentheile	0	20	40	60	80	100
Widerstände i. S. E.	25,765	20,820	15,878	10,953	6,025	1,093

Somit konnten bis zu 25 S. E. leicht und schnell ein- und ausgeschaltet werden. Zur Calibrirung der Widerstandsgefässe, die mir in 3 Exemplaren zur Verfügung standen, von einander nur durch die grössere oder geringere Weite unterschieden, benutzte ich einige der von Kohlrausch*) als Etalons für die Leitungsfähigkeit empfohlene Flüssigkeiten, nämlich concentrirte Kochsalzlösung und eine Bittersalzlösung vom spec. Gew. 1,187 bei 18°. Mit diesen Flüssigkeiten füllte ich die Gefässe, senkte die Electroden bis zu einer bestimmten Tiefe ein, bestimmte mittelst der angegebenen Methode den Widerstand und konnte aus ihm und aus der Angabe des Leitungsvermögens der Kochsalz- respective Bittersalzlösung, welche ich bei Kohlrausch fand, die Widerstandscapacität der Gefässe berechnen. Ich will die 3 Gefässe der Kürze wegen mit I, II, III bezeichnen, vom engsten angefangen bis zum weitesten.

Die folgenden Zahlen sind die beobachteten Werthe von w_0 .

Tab. VIII.

Gefäss	Kochsalzlösung		Bittersalzlösung	
I	0,0016354	0,0016292	0,0016253	
	16338	16282	16248	0,0016214
II	0,0006341	0,0006368	0,0006387	0,0006338
	6371	6372	6369	6346
III	0,0002577	0,0002575	0,0002585	0,0002571
	2591	2574	2580	2573

Als Mittelwerthe habe ich zur Rechnung die folgenden benutzt:

w_0 für	I	0,0016309
„ „	II	0,0006376
„ „	III	0,0002578.

Was sonst die Widerstandsbeobachtungen betrifft und ihre Berechnung angeht, so sei Nachstehendes bemerkt: Die untersuchten Flüssigkeiten waren Lösungen von

NaCl; KCl; LiCl; NaJ; KJ

in 3 verschiedenen Concentrationen, deren keine 5% überstieg. Eine jede kam zumeist in allen 3 Gefässen und bei 3 verschiedenen

*) K. a. b. O.

Temperaturen zur Beobachtung. Die Bestimmung des Widerstandes geschah so: Es wurde der Widerstand der beiden Zweige des Universal-Widerstands-Kastens *B* und *C* auf 10 S. E. resp. 100 S. E. gebracht. Dann wurde im Zweige *A* derjenige Widerstand eingeschaltet, bei dem der Ton des Telephons am schwächsten erschien. Nach dieser vorläufigen Bestimmung die Temperatur der Lösung abgelesen, sodann mittelst des Rheochords die genaue Einstellung des Widerstandes rasch besorgt, und nach diesem sofort nochmals die Temperatur gemessen. Veranlassung zu Fehlern konnte ausser der mangelhaften Bestimmung der Temperatur noch der Umstand geben, dass die Bestimmung des Widerstandes in *A* und *R* nicht sicher war, deshalb, weil sich das Minimum des Telephons für mein Gehör auf grössere Strecken des Rheochords vertheilte. Bei concentrirteren Lösungen, die in dem weitesten Gefässe untersucht wurden, war über die Stellung des Quecksilberfadens meist kein Zweifel; wurden aber sehr verdünnte Lösungen in dem engsten Gefässe electrolysirt, dann brachte eine grosse Verschiebung des Quecksilberfadens keine Aenderung in der Stärke des vom Telephon ausgehenden Geräusches hervor. In diesen Fällen habe ich mich bemüht, die Grenzen des Minimums festzustellen und habe die Mitte desselben in Rechnung gezogen. Weil hierbei im Zweige *A* ein sehr grosser Widerstand eingeschaltet war, konnte die beschriebene Unsicherheit das Endresultat um kaum 1% modificiren. War der einzuschaltende Widerstand sehr gross, so habe ich von Correctionen desselben, die theils durch Fehler des Universal-Widerstands-Kastens, theils durch die Temperatur desselben bedingt waren, abgesehen. Wo Correctionen jedoch nöthig erschienen, wurden sie angebracht.

Die Berechnung der Leitungsfähigkeiten der Lösungen geschah mit der Formel

$$k = \frac{w_0 \cdot B}{C \cdot (A + R)}$$

worin w_0 die Widerstandscapacität der resp. Gefässe, *A*, *B*, *C*, *R* aber die — mit Correctionen versehenen — Widerstände in den Zweigen des Universal-Widerstands-Kastens und im Rheochord bedeuten. Die Concentration der Lösungen wurde meist durch eine zweimalige Analyse ermittelt, die specif. Gewichte derselben mit einer Mohr'schen Waage bestimmt und auf den der Beobachtungstemperatur nächstliegenden Wärmegrad mit den Tabellen von Mendeleeff gebracht.

Die folgenden Tabellen enthalten die Leitungsfähigkeiten, wie ich sie an verschiedenen Lösungen mit den verschiedenen Gefässen beobachtet habe. Der Gehalt an Alkohol versteht sich für das Lösungsmittel.

Tab. IX.

NaCl.10¹⁰ k.

Lösung	Temp. ^o	I	Temp. ^o	II	Temp. ^o	III
% a. Alk. 48,80	9,80	2952	10,56	2989	9,80	2921
% a. <i>NaCl.</i> 0,9972	—	—	20,90	4228	21,00	4219
sp. G. bei 23° 0,9205	29,32	5376	28,92	5356	28,92	5338
% a. Alk. 48,76	—	—	10,70	5440	9,62	5312
% a. <i>NaCl.</i> 1,986	20,00	7497	20,00	7473	20,00	7484
sp. G. bei 23° 0,9266	29,99	10024	29,87	9938	30,01	9997
% a. Alk. 48,67	—	—	10,26	12223	10,15	12151
% a. <i>NaCl.</i> 4,980	—	—	—	—	22,00	17563
sp. G. bei 23° 0,9444	—	—	30,02	22176	30,01	22132

KCl.10¹⁰ k.

Lösung	Temp. ^o	I	Temp. ^o	II	Temp. ^o	III
% a. Alk. 49,00	9,98	2643	9,98	2637	9,96	2636
% a. <i>KCl.</i> 0,9166	20,71	3813	—	—	20,17	3719
sp. G. bei 12° 0,9280	—	—	29,63	4894	29,69	4890
% a. Alk. 49,28	—	—	10,32	4865	10,32	4826
% a. <i>KCl.</i> 1,620	19,87	6579	19,87	6577	20,46	6808
sp. G. bei 12° 0,9316	29,80	8793	29,82	8825	29,80	8812
% a. Alk. 49,14	10,27	9226	10,27	9217	10,31	9220
% a. <i>KCl.</i> 3,267	20,00	12521	20,26	12578	19,80	12552
sp. G. bei 12° 0,9419	29,68	16578	30,32	16717	30,18	16688

LiCl.10¹⁰ k.

Lösung	Temp. ^o	I	Temp. ^o	II	Temp. ^o	III
% a. Alk. 48,70	9,85	2340	9,91	2325	10,07	2389
% a. <i>LiCl.</i> 0,7679	20,01	3360	19,98	3327	20,00	3318
sp. G. bei 12° 0,9273	30,43	4375	30,30	4479	30,25	4448
% a. Alk. 48,70	—	—	—	—	—	—
% a. <i>LiCl.</i> 1,323	19,90	6007	20,43	6030	20,00	5970
sp. G. bei 12° 0,9305	30,23	7967	30,00	8013	30,24	8012
% a. Alk. 48,72	—	—	10,04	8822	10,11	8839
% a. <i>LiCl.</i> 3,081	—	—	20,00	12093	19,99	12184
sp. G. bei 12° 0,9408	—	—	30,19	16187	30,03	16067

NaJ.10¹⁰ k.

Lösung	Temp. ^o	I	Temp. ^o	II	Temp. ^o	III
% a. Alk. 49,00	10,75	1611	10,09	1606	10,56	1580
% a. <i>NaJ.</i> 1,183	20,50	2214	20,02	2206	20,23	2201
sp. G. bei 12° 0,9300	30,05	2935	30,01	2922	30,03	2937
% a. Alk. 49,08	10,00	2366	10,09	2343	9,99	2356
% a. <i>NaJ.</i> 1,866	20,25	3389	19,99	3273	19,88	3260
sp. G. bei 12° 0,9349	—	—	30,10	4430	30,09	4380
% a. Alk. 48,98	—	—	9,99	5395	10,01	5390
% a. <i>NaJ.</i> 4,151	—	—	20,00	7406	19,98	7412
sp. G. bei 12° 0,9529	—	—	30,07	9840	30,00	9827

KJ.10¹⁰ k.

Lösung	Temp. ^o	I	Temp. ^o	II	Temp. ^o	III
% a. Alk. 49,29	—	—	—	—	9,94	1475
% a. <i>KJ.</i> 1,038	—	—	—	—	20,12	2081
sp. G. bei 12° 0,9266	—	—	—	—	30,01	2778
% a. Alk. 49,26	—	—	10,13	2693	10,04	2704
% a. <i>KJ.</i> 2,158	—	—	19,99	3716	19,86	3720
sp. G. bei 12° 0,9330	—	—	30,02	4965	30,01	4948

Tab. X.

NaCl.10¹⁰ k.

Lösung	Temp. ^o	I	Temp. ^o	II	Temp. ^o	III
% a. Alk. 70,00	—	—	—	—	10,38	2179
% a. <i>NaCl.</i> 0,9027	20,34	2987	19,60	2913	20,09	2966
sp. G. bei 13° 0,8749	30,01	3951	26,99	3616	30,00	3990
% a. Alk. 70,15	—	—	—	—	—	—
% a. <i>NaCl.</i> 1,852	—	—	—	—	20,01	5175
sp. G. bei 14° 0,8844	—	—	—	—	30,30	6780

LiCl.10¹⁰ k.

Lösung	Temp. ^o	I	Temp. ^o	II	Temp. ^o	III
% a. Alk. 69,95	9,91	1828	—	—	9,97	1846
% a. <i>LiCl.</i> 0,6720	20,00	2543	20,10	2531	19,98	2536
sp. G. bei 13° 0,8780	29,71	3317	30,11	3311	29,80	3328
% a. Alk. 69,80	—	—	—	—	10,59	6497
% a. <i>LiCl.</i> 2,654	—	—	20,00	8737	19,99	8730
sp. G. bei 10° 0,8920	—	—	30,13	11448	30,01	11438

KJ.10¹⁰ k.

Lösung	Temp. ^o	I	Temp. ^o	II	Temp. ^o	III
% a. Alk. 70,15	—	—	—	—	13,00	1261
% a. <i>KJ.</i> 1,038	—	—	—	—	21,19	1609
sp. G. bei 14° 0,8800	—	—	—	—	30,02	2038
% a. Alk. 70,00	10,45	5101	10,10	5038	10,00	5057
% a. <i>KJ.</i> 4,457	20,02	6937	16,80	6345	20,02	6904
sp. G. bei 11° 0,9051	—	—	28,80	8584	28,69	8564

Tab. XI.

NaCl.10¹⁰ k.

Lösung	Temp. ^o	III
% a. Alk. 35,10	11,54	7590
% a. <i>NaCl.</i> 2,001	21,20	10581
sp. G. bei 10° 0,9658	27,80	13346

KCl.10¹⁰ k.

Lösung	Temp. ^o	III
% a. Alk. 35,09	10,02	6453
% a. <i>KCl.</i> 1,802	20,00	9143
sp. G. bei 10° 0,9629	—	—

Tab. XII.

NaCl.			KCl.		
Lösung			Lösung		
10 ¹⁰ k.			10 ¹⁰ k.		
	Temp. ^o	III		Temp. ^o	III
% a. Alk.	13,73	10,01 12301	% a. Alk.	13,73	9,99 12121
% a. NaCl.	2,002	20,00 16700	% a. KCl.	1,987	20,49 16500
sp. G. bei 10°	0,9942	— —	sp. G. bei 10°	0,9920	— —

Tab. XIII.

NaCl.		
Lösung		
10 ¹⁰ k.		
	Temp. ^o	III
% a. Alk.	60,3	— —
% a. NaCl.	1,075	15,45 3357
sp. G. bei 16°	0,9019	20,31 3858

Tab. XIV.

NaCl.		
Lösung		
10 ¹⁰ k.		
	Temp. ^o	III
% a. Alk.	78,3	— —
% a. NaCl.	0,8785	12,01 1818
sp. G. ?	—	—

Verwerthung der Beobachtungen.

Die Temperaturcoefficienten.

Diese nunmehr vollständig mitgetheilten Beobachtungen sollen in Folgenden nach verschiedenen Seiten hin verwerthet werden.

Zu dem Ende versuche ich zunächst, aus den Tab. IX—XII Werthe von $10^{10} k$ für die 3 Temperaturen 10°, 20° und 30° zu interpoliren und mit ihrer Hülfe sodann die Temperaturcoefficienten

$\frac{\Delta k_{15}}{k_{10}}$ und $\frac{\Delta k_{25}}{k_{20}}$, d. h. die mittleren Zunahmen des Leitungs-

vermögens zwischen 10° und 20° resp. zwischen 20° und 30° in Theilen von k_{10} und k_{20} zu bilden, um auf diese Weise die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Temperatur zu erhalten. Die erste Reduction geschah so, dass die Werthe von $10^{10} k$ bei den 3 Temperaturen für jedes der zur Beobachtung gekommenen Gefässe einzeln gebildet wurden; dann nahm ich bei genügender Uebereinstimmung Mittelwerthe, andern Falls erhielten die mit den weiteren Gefässen gefundenen Zahlen den Vorzug.

Die Resultate sind in Folgendem übersichtlich zusammengestellt. Die beiden Temperaturcoefficienten stehen in einer Reihe

und zwar ist $\frac{\Delta k_{15}}{k_{10}}$ der grössere.

Tab. XV.

mittlerer Prozentgehalt an Alkohol 49,00.

NaCl.				KCl.			
Lösung ‰	Temp. ^o	10 ¹⁰ k	$\frac{\Delta k}{k}$	Lösung ‰	Temp. ^o	10 ¹⁰ k	$\frac{\Delta k}{k}$
0,9972	10	2940	0,0395 337	0,9166	10	2639	0,0404 332
	20	4100			20	3706	
	30	5481			30	4928	
1,986	10	5398	0,0386 336	1,620	10	4802	0,0387 332
	20	7484			20	6659	
	30	9997			30	8858	
4,980	10	12080	0,0379 330	3,267	10	9125	0,0375 327
	20	16649			20	12548	
	30	22145			30	16640	
LiCl.				NaJ.			
Lösung ‰	Temp. ^o	10 ¹⁰ k	$\frac{\Delta k}{k}$	Lösung ‰	Temp. ^o	10 ¹⁰ k	$\frac{\Delta k}{k}$
0,7679	10	2382	0,0395 338	1,183	10	1564	0,0399 339
	20	3323			20	2188	
	30	4446			30	2929	
1,323	10	—	0,0333	1,866	10	2361	0,0386 335
	20	5998			20	3273	
	30	7994			30	4370	
3,081	10	8805	0,0379 325	4,151	10	5392	0,0375 325
	20	12141			20	7412	
	30	16083			30	9826	
KJ.				KJ.			
Lösung ‰	Temp. ^o	10 ¹⁰ k	$\frac{\Delta k}{k}$	Lösung ‰	Temp. ^o	10 ¹⁰ k	$\frac{\Delta k}{k}$
1,038	10	1479	0,0401 336	2,158	10	2690	0,0384 330
	20	2072			20	3725	
	30	2772			30	4954	

mittlerer Prozentgehalt an Alkohol 49,00.

Tab. XVI.

mittlerer Procentgehalt an Alkohol 70,00.

NaCl.				LiCl.			
Lösung %	Temp. ^o	10 ¹⁰ k	$\frac{\Delta k}{k}$	Lösung %	Temp. ^o	10 ¹⁰ k	$\frac{\Delta k}{k}$
0,9027	10	2147	0,0377 329	0,6720	10	1841	0,0377 318
	20	2954			20	2535	
	30	3925			30	3342	
1,852	10	—	0,0294	2,654	10	6357	0,0374 307
	20	5175			20	8734	
	30	6694			30	11422	
KJ.				KJ.			
Lösung %	Temp. ^o	10 ¹⁰ k	$\frac{\Delta k}{k}$	Lösung %	Temp. ^o	10 ¹⁰ k	$\frac{\Delta k}{k}$
1,038	10	1131	0,0377 308	4,457	10	5032	0,0374 307
	20	1557			20	6916	
	30	2037			30	9038	

Tab. XVII.

NaCl.				KCl.			
Lösung %	Temp. °	$10^{10} k$	$\frac{\Delta k}{k}$	Lösung %	Temp. °	$10^{10} k$	$\frac{\Delta k}{k}$
2,002	10	7222	0,0403	1,802	10	6449	0,0403
	20	10135			20	9145	
	30	—			30	—	

Tab. XVIII.

NaCl.				KCl.			
Lösung %	Temp. °	$10^{10} k$	$\frac{\Delta k}{k}$	Lösung %	Temp. °	$10^{10} k$	$\frac{\Delta k}{k}$
2,001	10	12301	0,0358	1,987	10	12120	0,0344
	20	16700			20	16287	
	30	—			30	—	

Ich betrachte die gefundenen Temperaturcoefficienten. Sie nehmen bei allen Salzen und allen Lösungsmitteln mit wachsendem Lösungsgehalte ab. In ihren numerischen Werthen ist

— gleichen Prozentgehalt an Alkohol vorausgesetzt — eine Uebereinstimmung wohl merklich; und wenn man denselben die entsprechenden Temperaturcoefficienten der Fluidität des lösenden Mittels entgegenstellt, so ergibt sich, dass sich die Temperaturcoefficienten sehr verdünnter Lösungen der untersuchten Chloride und Jodide in dem alkoholisch-wässrigen Mittel denen der Fluidität eben dieses lösenden Mediums annähern. Denn aus den mitgetheilten Strömungsversuchen ergeben sich die Temperaturcoefficienten:

mittl. Prozentgeh. an Alkohol.	$\frac{\Delta k_{15}}{k_{10}}$	$\frac{\Delta k_{25}}{k_{20}}$
49,00	0,0403	0,0345
70,00	380	330
35,11	408	344.

Mimmt man noch die in Tab. XVIII verzeichneten Temperaturcoefficienten der Leitungsfähigkeit hinzu unter der Voraussetzung, dass auch sie sich denen der Fluidität des bez. lösenden Mediums annähern, dann ist nunmehr eine Bestätigung dessen gefunden, was früher über die Temperaturcoefficienten der Fluidität gesagt worden ist: *Wächst die Fluidität von Alkohol-Wassermischungen von ihrem Minimum aus durch Zusatz von Alkohol oder Wasser, so nehmen ihre Temperaturcoefficienten nach der Seite des Alkohols ab, nach der entgegengesetzten wachsen sie bis zu einem Maximum und nähern sich von da ab den kleineren Temperaturcoefficienten der Fluidität des Wassers.*

Die Hauptsache aber ist: ich bin bei Alkoholischen Lösungen zu einem Ergebniss gelangt, welches Grotrian*) und Kohlrausch schon an wässrigen Lösungen erhalten haben. Kohlrausch äussert sich a. a. O., S. 192, also:

„Im Gegensatze zu dem weiten Spielraume“ (innerhalb dessen sich die Temperaturcoefficienten concentrirter Lösungen bewegen) „stehen die engen Grenzen, denen wir bei verdünnten Lösungen begegnen. Ein Blick zeigt, dass die Temperaturcoefficienten der Chlormetalle, wenn sie auch später weit auseinandergehen, im Anfange alle nahe bei einander liegen und fast sämmtlich aus einem und demselben Anfangspuncte zu entspringen scheinen. An den übrigen Gruppen der Electrolyte zeigt sich nun, dass dies Verhalten der Chloride nicht vereinzelt oder zufällig dasteht. Die Jodide zeigen dasselbe Ausstrahlen der Temperaturcoefficienten von fast genau derselben Gegend aus“, welch' letztere — wie Kohlrausch weiter bemerkt — für alle Salze zwischen den Grenzen 0,0255 — 0,0211 gelegen ist. Nehmen wir hierzu den Temperaturcoefficienten der Fluidität des Wassers, wie er den

*) Grotrian, Pogg. Ann. 157 Bd. S. 253.

Beobachtungen von Kohlrausch entspricht, und wie er sich ergibt aus der vom Herrn Professor Meyer berechneten Formel, nämlich $\frac{Af_{22}}{f_{18}} = 0,0262$, so erhalten wir eben für wässrige Lösungen dasselbe, was wir schon bei den alkoholisch-wässrigen Lösungen gefunden haben:

Fluidität des Lösungsmittels und Leitungsvermögen werden in nahezu gleicher Weise durch die Temperatur geändert; mit andern Worten, es ist hauptsächlich die Aenderung der Fluidität durch die Temperatur, die entsprechende Aenderungen des Leitungsvermögens nach sich zieht.

In einigen Punkten unterscheiden sich jedoch die von mir beobachteten Temperaturcoefficienten von denen, die Kohlrausch durch Interpolation gefunden hat; zunächst darin, dass erstere den Temperaturcoefficienten der Fluidität des lösenden Mittels viel näher kommen als die letzteren; und dies ist wohl nicht zufällig, sondern eine Folge der bedeutenden Grösse der inneren Reibung des Lösungsmittels. Das andere ist, dass sich meine Temperaturcoefficienten für die verschiedenen Salze nicht gerade von einander unterscheiden, wie das der Fall ist bei den wässrigen Lösungen.

Das Verhältniss $\frac{K.H}{k.\eta}$.

Bringt die Aenderung der Fluidität durch die Temperatur eine nahezu proportionale Aenderung des Leitungsvermögens hervor und spielt, wie man ja annimmt, das lösende Medium meist nur die Rolle eines mechanischen Trägers der Theilchen des Electrolytes, dann ist vielleicht die Fluidität allein das Wesentliche bei dem electrolytischen Vorgange, sodass Aenderungen derselben, auch wenn sie nicht durch die Temperatur hervorgerufen sind, unter sonst wenig veränderten Umständen ebenfalls proportionale Aenderungen des Leitungsvermögens nach sich ziehen. Angenommen, dies verhielte sich so, dann müsste sich folgender Schluss bestätigen: Poiseuille hat gefunden, dass die innere Reibung von Alkohol-Wasser-Mischungen bei nahezu gleichen Mischungsverhältnissen ein Maximum hat und von da aus sowohl durch Zusatz von Wasser als von Alkohol wiederum abnimmt. Es müssten demnach unter sonst gleichen Umständen alkoholreichere Lösungen ein grösseres Leitungsvermögen zeigen als weniger alkoholhaltige, welche eine grössere innere Reibung besitzen. Um hierüber zu entscheiden, will ich den Quotienten

$q = \frac{K.H}{k.\eta}$ berechnen, worin K und k die Leitungsfähigkeiten gleich concentrirter Lösungen desselben Salzes in Wasser resp. in Alkohol-Wasser-Mischung, H und η aber die Werthe der Reibungsconstanten der resp. Lösungsmittel bedeuten, alle Grössen

für eine und dieselbe Temperatur verstanden. Was die Berechnung von K k H und η anlangt, so sind die drei letzten aus meinen und Poiseulles Beobachtungen zu entnehmen. Die Berechnung der K geschah mittelst der von Kohlrausch a. a. O. S. 47 aufgestellten Tabelle. Für die Temperatur 18° . Zur Reduction dieser Werthe auf andere Temperaturen benutzte ich — da nur verdünnte Lösungen in Betracht kamen — auf Grund der schon von mir mitgetheilten Resultate die Temperaturcoefficienten der Fluidität des Wassers. Auf diese Weise ergeben sich die folgenden Tabellen:

Tab. XIX.

Mittlerer Prozentgehalt an Alkohol 49,00.

	Lösung ‰	$10^9 K_{20^\circ}$	$10^9 k_{20^\circ}$	q_{20°
<i>NaCl.</i>	0,9972	1331	410	1,16
	1,986	2775	748	1,27
	4,980	6568	1665	1,37
<i>KCl.</i>	0,9166	1259	371	1,16
	1,620	2219	666	1,14
	3,267	4454	1255	1,20
<i>LiCl.</i>	0,7679	1076	332	1,17
	1,323	2141	600	1,22
	3,081	4721	1214	1,33
<i>NaJ.</i>	1,183	704	219	1,10
	1,866	1053	327	1,11
	4,151	2549	741	1,15
<i>KJ.</i>	1,038	700	207	1,18
	2,158	1433	372	1,32

Tab. XX.

Mittlerer Prozentgehalt an Alkohol 70,00.

	Lösung ‰	$10^9 K_{20^\circ}$	$10^9 k_{20^\circ}$	q_{20°
<i>NaCl.</i>	0,9027	1287	296	1,85
	1,852	2595	518	2,12
<i>LiCl.</i>	0,6720	1106	253	1,85
	2,654	4121	874	1,99
<i>KJ.</i>	1,038	700	156	1,90
	4,457	3005	692	1,93

Tab. XXI.

Mittlerer Prozentgehalt an Alkohol 35,11.

	Lösung ‰	Temp. ^o	10 ⁹ K	10 ⁹ k	q
NaCl.	2,001	10	2171	722	1,00
		20	2787	1014	0,99
KCl.	1,802	10	1920	645	1,00
		20	2465	915	0,98

Tab. XXII.

Mittlerer Prozentgehalt an Alkohol 13,73.

	Lösung ‰	10 ⁹ K ₁₀₀	10 ⁹ k ₁₀₀	q ₁₀₀
NaCl.	2,002	2171	1230	1,11
KCl.	1,987	2117	1212	1,10

Die in vorstehenden Tabellen aufgeführten Werthe von $q = \frac{K.H}{k.\eta}$ lassen eine mehrseitige Betrachtung zu.

Zunächst findet überall ein Wachsthum des Quotienten q mit wachsender Concentration der Lösungen statt und zwar derart, dass bei gleichem Alkoholgehalte die verdünntesten Lösungen aller Salze dieselben oder wenig verschiedene Werthe von q aufweisen. Ich schliesse hieraus, dass sich das Verhältniss $\frac{K.H}{k.\eta}$

mit zunehmender Verdünnung bei allen untersuchten Salzen einem und demselben bestimmten Grenzwerte nähert, der nur allein abhängt von der Natur des lösenden Mediums (wie ja auch aus den Tabellen die Verschiedenheit desselben für verschiedenen Gehalt an Alkohol zu ersehen ist). In seiner schon oft citirten Abhandlung stellt Kohlrausch das Leitungsvermögen wässriger Lösungen als Function des Lösungsgehaltes dar durch die Formel

$$K = \alpha.p - \alpha'.p^2$$

worin p den Prozentgehalt an Salz, α und α' aber Constanten bedeuten. Wollte man nun auf diese Weise auch das Leitungsvermögen alkoholisch-wässriger Lösungen von dem Lösungsgehalte abhängig machen, so würde sich zunächst herausstellen, dass die Coefficienten von p in den resp. Formeln — Kohlrausch nennt sie das specifische Leitungsvermögen der betreffenden Substanz in wässriger resp. alkoholisch-wässriger Lösung — nur um einen Factor verschieden sind, der für alle Salze gleich allein vom lösenden Mittel bedingt wird. Dies ergibt sich offenbar daraus,

dass das Verhältniss $\frac{K.H}{k.\eta}$ bei gleichem lösenden Mittel in den

verdünntesten Lösungen wenig oder gar nicht verschiedene Werthe besitzt. Es findet ferner ein Wachsthum des Verhältnisses $\frac{K.H}{k.\eta}$ mit Zunahme der Concentration der Lösungen statt. *Folglich wird beim Uebergange von wässrigen zu alkoholisch-wässrigen Lösungen der zweite Differentialquotient des Leitungsvermögens nach dem Salzgehalte verhältnissmässig grösser geworden sein als das specifische Leitungsvermögen.*

Um endlich der Frage näher zu treten, ob das Leitungsvermögen in alkoholreicherer Lösung wegen der Zunahme der Fluidität grösser sei als in den weniger alkoholhaltigen Lösungsmitteln von grösserer innerer Reibung, betrachte ich allein die Werthe von $\frac{K.H}{k.\eta}$, welche aus den verdünntesten Lösungen erhalten, dem Grenzwerte des Verhältnisses am nächsten kommen werden.

Füge ich noch folgende Beobachtungen hinzu, welche den in Tab. VII aufgeführten Beobachtungen der inneren Reibung entsprechen, nämlich:

Tab. XXIII.

% a. Alk.	% a. NaCl.	sp. Gew.	Temp. °	$10^9 k$	$\frac{K.H}{k.\eta}$
60,3	1,075	0,9019 16°	15,45	336	1,43
			20,31	386	
78,3	0,8785	—	12,01	182	2,53

und nehme sodann Mittelwerthe derjenigen Zahlen für $\frac{K.H}{k.\eta}$, welche mit den verdünnten Lösungen gefunden sind und unter sich die beste Uebereinstimmung zeigen, dann ergibt sich für ein

Lösungsmittel v. % a. Alkoh.	
13,73	$k = \frac{1}{\frac{1}{1,1} + \frac{1}{1,0} + \frac{1}{1,14} + \frac{1}{1,43} + \frac{1}{1,85} + \frac{1}{2,53}} \times \frac{K.H}{\eta}$
35,11	
49,00	
60,30	
70,00	
78,30	

So roh der rechts stehende Zahlenwerth auch sein mag, das glaube ich, lässt er erkennen, dass er für die wasserreicheren Lösungen bis ungefähr zu gleichen Mischungsverhältnissen von Alkohol und Wasser wenig von der Einheit verschieden sein kann; ja dass es keinen genaueren Werth dafür als die Einheit geben wird.

Wenn ich weiter in den andern Gleichungen die rechten Seiten mit dem resp. mittleren Wassergehalte des lösenden Mittels erweitere, dann kann ich die obigen Gleichungen schreiben:

$$\begin{array}{l} \% \text{ a. Alk.} \\ 49,00 \left\{ \begin{array}{l} \dots\dots\dots 51,0 \\ \dots\dots\dots 58,1 \end{array} \right. \\ 60,30 \left\{ \begin{array}{l} \dots\dots\dots 39,7 \\ \dots\dots\dots 56,77 \end{array} \right. \cdot k = \frac{K.H}{\eta} \\ 70,00 \left\{ \begin{array}{l} \dots\dots\dots 30,0 \\ \dots\dots\dots 55,5 \end{array} \right. \\ 78,30 \left\{ \begin{array}{l} \dots\dots\dots 21,7 \\ \dots\dots\dots 55,39 \end{array} \right. \end{array}$$

Ueberblickt man, dass nach Poiseuilles Beobachtungen das Maximum der inneren Reibung von Alkohol-Wasser-Mischungen nicht bei dem Wassergehalte 51, sondern nicht weit von 54 liegt, dann wird es sehr wahrscheinlich, dass die im Nenner der umgeschriebenen Gleichungen auftretende Zahl eine Constante ist und nichts anderes bedeutet, als eben den Wassergehalt der Mischung von maximaler innerer Reibung. Als mittleren Werth dieses Wassergehaltes wäre nach meinen Beobachtungen 56,5 anzunehmen; doch wird derselbe in Wahrheit etwas näher an 54 liegen, da meine Lösungen noch nicht die Grenzen der äussersten Verdünnung erreichen. Nehme ich aber das an, so gewänne der zu dem Verhältniss $\frac{K.H}{\eta}$ tretende Zahlenfactor eine recht einfache

Bedeutung und es liessen sich folgende beiden Gesetze aufstellen:

Das Leitungsvermögen sehr verdünnter alkoholisch-wässriger Lösungen bestimmt sich bei wasserreichem Lösungsmittel, vom Wasser an bis zu demjenigen von maximaler innerer Reibung, durch die Gleichung

$$k = \frac{K.H}{\eta}.$$

Von da an gilt das Gesetz

$$k = \frac{w}{w'} \frac{K.H}{\eta}.$$

In diesen Formeln bedeutet K die Leitungsfähigkeit einer wässrigen Lösung von demselben Prozentgehalte wie die alkoholische und derselben Temperatur; H und η die innern Reibungen des Wassers und der lösenden alkoholhaltigen Flüssigkeit, für die nämliche Temperatur; w den Wassergehalt der alkoholischen Lösung, w' den Wassergehalt der Alkohol-Wasser-Mischung von minimaler Fluidität; sodass also im letzten Falle das Leitungsvermögen dem Wassergehalte der Lösung proportional wäre.

Was nun die Möglichkeit der aufgestellten Formeln anbetrifft, so giebt die erstere zu keinen Bedenken Veranlassung; sie bliebe beim Uebergange zum reinen Wasser gültig. Anders bei der

zweiten: Nach ihr würden Lösungen in absolutem Alkohol das Leitungsvermögen σ besitzen. Aber gerade dies halte ich für wahrscheinlich, aus dem Grunde weil die untersuchten Chloride und Jodide im absoluten Alkohol nicht gelöst werden dürften.*)

Ich schliesse diese Arbeit mit der Beantwortung derjenigen Frage, welche zu den letzten Untersuchungen Veranlassung wurde. Aus dem ersten der aufgestellten Gesetze folgt:

Von 2 alkoholisch-wässrigen Lösungen von gleichem Procentgehalte und gleicher innerer Reibung hat die wasserreichere das grössere Leitungsvermögen.

Ein Blick auf Poiseuilles Beobachtungen zeigt, dass $\frac{w}{\eta}$ mit abnehmendem Wassergehalte ebenfalls abnimmt. Lässt man also das zweite Gesetz gelten, dann ist es unmöglich, dass eine alkoholreiche Lösung, deren Lösungsmittel eine geringe Reibung besitzt, ein grösseres electrisches Leitungsvermögen aufweist, unter sonst gleichen Umständen, als eine wasserreichere Lösung von grösserer innerer Reibung.

*) Anm. Es wäre interessant, zu untersuchen, wie sich Lösungen von *SrCl.* verhalten. *SrCl.* wird in absol. Alkohol gelöst, und es dürfte hier zur Wirklichkeit werden, dass stark alkoholhaltige Lösungen ein grösseres Leitungsvermögen besitzen als wasserreichere.

Thesen.

- 1) Die Ableitung der electrodynamischen Inductionsgleichungen von Umow (Wied. Ann. XIII) ist nicht einwurfsfrei.
 - 2) Die von Weiss gegebene Bezeichnung der Krystallformen ist allen andern vorzuziehen.
 - 3) Die Ueberführungszahlen der Chloride und Jodide in wässriger und alkoholisch-wässriger Lösung sind proportional.
-

Vita.

Carl Herrm. Rud. Stephan wurde geboren 1857 zu Primkenau in Schlesien als Sohn des 1858 verstorbenen herzoglich schleswig-holsteinschen Hof-Apothekers Stephan. Er besuchte die Stadtschule zu Primkenau, absolvirte dann das Gymnasium zu Görlitz und studirte von Ostern 1878 bis Ostern 1882 Mathematik und Naturwissenschaften auf den königlichen Universitäten zu Leipzig und Breslau. Aller derjenigen Herren, zu deren Schülern er sich zählen durfte, wird er sich stets in Dankbarkeit erinnern.



